# Ueber die Einwirkung

von

# Schwefelsäure auf die Zimmtsäure in der Wärme.

---

## Inaugural-Dissertation

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

**Ernst Erdmann**

aus Tilsit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552716_0009

Seinen lieben Eltern

dankbaren Herzens gewidmet

vom Verfasser.

# Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Zimmtsäure in der Wärme.

Die vorliegende Untersuchung wurde ursprünglich in einer ganz anderen Richtung unternommen, als die Resultate, zu denen sie geführt hat, vermuthen lassen.

Es war nämlich der Zweck der ersten Versuche, die Einwirkung von Ameisensäure im status nascendi auf ungesättigte Säuren zu studiren und zu untersuchen, ob nicht auf diese Weise zweibasische gesättigte Säuren zu erhalten wären.

Herr Professor Fittig hatte durch einen vorläufigen Versuch gefunden, dass Zimmtsäure und Oxalsäure, in Eisessig gelöst und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, bei mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler in der That auf einander einwirken, und mein verehrter Lehrer veranlasste mich zu einer näheren Untersuchung dieser Reaction.

Durch einen ohne Oxalsäure ausgeführten Parallelversuch erkannte ich bald, dass es nicht die Ameisensäure sei, welche, aus der Oxalsäure entstehend, auf die Zimmtsäure einwirke, sondern dass hier eine Polymerisirung der Zimmtsäure vorlag, welche allein durch die Schwefelsäure veranlasst wurde.

Trotz der vielfachen Studien, welche die Zimmtsäure zum Gegenstand gehabt und dieselbe zu einer der

bekanntesten aromatischen Säuren gemacht haben, war eine derartige Umwandlung derselben neu und ich beschloss daher, die Untersuchung auch bei der jetzt eingeschlagenen Richtung fortzuführen und durch ein näheres Studium der Reactionsprodukte vielleicht einige neue Beiträge zu unserer Kenntniss ungesättigter Säuren zu liefern.

Da es sich herausstellte, dass auch der als Lösungsmittel angewandte Eisessig unnöthig ist und störend wirkt, so wurde zu den folgenden Versuchen nur Zimmtsäure und Schwefelsäure verwandt, welche mit 1 oder $1^1/_2$ vol. Wasser verdünnt war. Die nähere Untersuchung ergab, dass dann sowohl eine neue Säure als ein Kohlenwasserstoff gebildet wird. Hierbei ist die Verdünnung der Schwefelsäure von Einfluss auf das Verhältniss der entstehenden Mengen beider Produkte, in der Art, dass die Säure in relativ grösserer Menge und reiner erhalten wird bei Anwendung der concentrirteren Schwefelsäure, der Kohlenwasserstoff bei Anwendung der verdünnteren.

Nach mannigfach variirten Versuchen stellten sich folgende Verhältnisse als die günstigsten heraus:

1 Th. Zimmtsäure wurde mit der 5fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem gleichen (resp. $1^1/_2$) vol. Wasser verdünnt wurde, in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler erhitzt.

Bevor noch die Flüssigkeit in's Sieden kommt, trübt sie sich unter gleichzeitiger heftiger Kohlensäure-Entwicklung; beim Kochen zeigen sich im Kühlrohr kleine Oeltropfen. Man erhält nun so lange in starkem Sieden, bis sich nach dem Erkalten keine Krystalle von Zimmtsäure mehr ausscheiden. Hierzu sind bei Anwendung der concentrirteren Säure $3^1/_2$ Stunden erforderlich, bei Anwendung der stärker verdünnten 7—8 Stunden.

Da im weiteren Verlauf der Reaction, wenn die Gasentwicklung schwächer wird, gewöhnlich ein heftiges Stossen eintritt und durch Siedeverzögerung sogar gefährliche Explosionen entstehen können, so empfiehlt es sich sehr, ein am Platindraht angeschmolzenes Stückchen Glasrohr durch den Hals des Kolbens hineinzuhängen, da durch dieses einfache Mittel am besten ein regelmässiges Sieden herbeigeführt wird. Auch wurden nicht zu grosse Mengen auf einmal in Arbeit genommen; in der Regel wandte ich 25 gr. Zimmtsäure, 100 gr. Schwefelsäure und 104 gr. ($1^1/_2$ vol.) Wasser an.

Hat sich nach dem Erkalten auf der Oberfläche ein dickflüssiges Oel abgeschieden, in welchem keine Krystalle von Zimmtsäure mehr bemerkbar sind, so ist der Process beendet.

Zur weiteren Verarbeitung des Produktes verfuhr ich nun folgendermassen: Das Oel wurde mit Aether verdünnt und der gesammte Kolbeninhalt in Reagensgläser geschüttet, um die oben sich ansammelnde Schicht besser trennen zu können. Dann wurde die sorgfältig mit der Saugpipette abgehobene ätherische Lösung in einen durch eingeschliffenen Stöpsel verschliessbaren Glascylinder gebracht und hier mit einer Lösung von kohlensaurem Natron so lange durchgeschüttelt, bis die Aetherschicht nach dem Absitzen völlig neutral reagirte.

Jetzt wurden die beiden Schichten wiederum mittelst Pipette getrennt; die alkalische Lösung enthält dann neben etwas unveränderter Zimmtsäure die neuentstandene organische Säure, die ätherische den Kohlenwasserstoff. Der besseren Uebersicht wegen werde ich beide Produkte gesondert behandeln.

## I. Alkalische Lösung.

### Darstellung der Distyrensäure.

Die auf oben beschriebene Art erhaltene alkalische Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, um jede Spur des Kohlenwasserstoffs zu entfernen.

Schliesslich wurde der gelöste Aether durch Erwärmen auf dem Wasserbade völlig verjagt und die Flüssigkeit filtrirt.

Die klare, etwas gelb gefärbte Lösung gab nach dem Erkalten bei Zusatz von Salzsäure eine Fällung weisser Flocken, die sich zu einem weichen Klumpen zusammenballten. Diese anfangs knetbare Masse wurde jedoch, als sie in reines Wasser gebracht und möglichst ausgewaschen worden war, nach kurzem Stehen hart, was durch Abkühlung mit Eiswasser beschleunigt wird. Sie kann dann pulverisirt und in einem Trichter mit Platinconus ausgewaschen werden. Zur Reinigung dieser Säure, welche ich Distyrensäure nennen will, dient am besten ihr Kalksalz. Zur Darstellung desselben wurde ihre Lösung in Ammoniak mit Chlorcalciumlösung wieder gefällt.

Der entstehende weisse und sehr voluminöse Niederschlag ist auch in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich, und daher eignet sich dies Salz vortrefflich zur Reinigung der Distyrensäure von etwas unveränderter Zimmtsäure, deren Kalksalz in siedendem Wasser leicht löslich ist.

Im Becherglase wurde zum Kochen erhitzt, wobei der Niederschlag stark zusammengeht, dann heiss filtrirt und ausgewaschen; um alle Zimmtsäure zu entfernen, wurde in der Regel pulverisirt und nochmals mit siedendem Wasser ausgezogen.

Durch Zersetzung des so gereinigten Kalksalzes mit kohlensaurem Natron und Fällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure erhält man die Distyrensäure rein, als weisse körnige Fällung, die nicht mehr zu Klumpen zusammenballt; sie liess sich jetzt auch durch Papier filtriren und mit Wasser auswaschen.

Die so dargestellte Säure wurde bei 60—70° getrocknet und analysirt.

I. 0,2070 gr. lieferten 0,1204 $H_2O$ und 0,6098 $CO_2$
II. 0,2037 gr. lieferten 0,1254 $H_2O$ und 0,6051 $CO_2$
III. 0,2072 gr. lieferten 0,1240 $H_2O$ und 0,6171 $CO_2$

| Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$ | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| C | 80,95 | 80,34 | 81,02 | 81,23 |
| H | 6,35 | 6,46 | 6,84 | 6,65 |
| O | 12,70 | — | — | — |
| | 100,00 | | | |

Zu Analyse III war eine Säure verwandt worden, welche durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und dem gleichen vol. Wasser auf Zimmtsäure erhalten wurde, während zur Darstellung der Substanz für die Analysen I und II eine mit 1½ vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure gedient hatte.

Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Zahlen für die Formel $C_{17}H_{16}O_2$, welche durch später zu erwähnende Analysen der Salze bestätigt wurde.

Die Bildung der Distyrensäure aus der Zimmtsäure lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\ C_9H_8O_2 = C_{17}H_{16}O_2 + CO_2.$$

Zwei Moleküle Zimmtsäure haben sich unter Austritt eines Moleküls Kohlensäure und der Bildung einer einbasischen Säure aneinandergelagert.

Um die Distyrensäure in etwas grösserer Menge und leichter in reinem Zustande zu gewinnen, thut man, wie bereits bemerkt wurde, gut, zu ihrer Darstellung eine mit gleichem vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure anzuwenden. Sie wird dann bei Abscheidung aus ihrem Kalksalze als weisses körniges Pulver erhalten, welches beim Stehen über Schwefelsäure sich zu gelblichen, etwas harzigen Massen vereinigt, übrigens aber ihr Wasser auch bei längerem Verweilen im Exsiccator nur schwer verliert. Durch längeres Erhitzen auf 60—70° wurde sie getrocknet. Dabei schmilzt sie und bildet nach dem Erkalten eine spröde, schellackähnliche Substanz.

Die Eigenschaften der Distyrensäure sind demnach im Allgemeinen nicht sehr ansprechender Natur. Ich habe mich vergeblich bemüht, sie krystallisirt zu erhalten, es ist mir dies aus keinem Lösungsmittel gelungen. In Wasser ist sie sehr schwer löslich; selbst bei Siedetemperatur nimmt dasselbe nur geringe Mengen auf, welche sich bei längerem Stehen der filtrirten Lösung als amorphes, mit der Zeit sich grünlich färbendes Pulver abscheidet.

Sehr leicht löslich ist die Säure in Aether, Alkohol und Eisessig, bedeutend schwerer in Ligroin, doch fällt sie auch aus dieser heiss gesättigten Lösung beim Erkalten amorph aus.

Der Schmelzpunkt lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen, da der Uebergang aus dem festen Aggregatzustand in den flüssigen durch allmähliches Erweichen stattfindet. Bei 50° ist die Säure jedenfalls vollkommen geschmolzen.

## Calciumsalz.

Die Darstellung des distyrensauren Calciums geschieht durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Fällung mit Chlorcalciumlösung. In der Kälte erhält man einen weissen Niederschlag, welcher so voluminös ist, dass bei einiger Concentration die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Wird nach der Fällung jedoch bis zum Sieden erhitzt, so geht der Niederschlag stark zusammen; war das Salz noch nicht ganz rein, so bildet es bei der Siedetemperatur des Wassers halbweiche compacte Massen, während völlig reines Salz auch unter diesen Umständen hart und körnig bleibt.

Abfiltrirt und gut ausgewaschen bildet es nach dem Trocknen ein rein weisses, sehr leichtes und lockeres Pulver, welches ebensowenig wie die Säure in krystallisirter Form erhalten werden konnte. Das auch in siedendem Wasser nur sehr schwer lösliche Salz scheidet beim Erkalten nur eine geringe Menge als Pulver oder in leichten Flocken aus.

0,2376 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0617 $CaSO_4$.

| Berechnet für $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca$. | Gefunden |
|---|---|
| Ca 7,38 % | 7,64 %. |

Der geringe Mehrgehalt rührt unzweifelhaft von einer Spur kohlensauren Kalkes her, dessen Bildung beim Fällen aus ammoniakalischer Lösung nicht völlig zu vermeiden ist.

## Baryumsalz.

Das Baryumsalz wird analog dem Kalksalz durch Fällung mit Baryumchloridlösung aus der ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten; nur muss letztere möglichst

concentrirt angewandt werden, da das Baryumsalz in Wasser weit leichter löslich ist.

Es wurde als weiche, teigige Masse gefällt, die beim Stehen hart wird.

Seine wässrige Lösung giebt Niederschläge mit vielen Metallsalzlösungen, wie Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul.

## Silbersalz.

Das Silbersalz lässt sich ebenfalls aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Fällung erhalten; doch darf das Ammoniak nicht in grossem Ueberschuss vorhanden sein.

Es fällt als weisser, voluminöser Niederschlag aus, der bei 60° getrocknet ein leichtes, am Lichte sich braun färbendes Pulver darstellt.

Beim Erhitzen tritt unter 100° keine Zersetzung ein, so dass zu den Analysen bei 90—100° getrocknet wurde.

Die Verbrennung und Silberbestimmung lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2314 gr. gaben 0,0688 Ag.
II. 0,2315 gr. gaben 0,0903 $H_2O$ und 0,4810 $CO_2$.

| Berechnet für $(C_{17}H_{15}O_2)Ag$ | | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| $C_{17}$ | 56,82 | — | 56,67 |
| $H_{15}$ | 4,18 | — | 4,33 |
| Ag | 30,08 | 29,73 | — |
| $O_2$ | 8,91 | — | — |
| | 99,99 | | |

In Wasser ist das Silbersalz fast unlöslich; eine heiss gesättigte Lösung gab mit Salzsäure nur eine Trübung.

In überschüssigem Ammoniak ist es leicht löslich; die Lösung gesteht nach einiger Zeit zu einer Gallerte.

## Distyrensäure-Aethylester.

Zur Darstellung eines Esters wurde wasserfreie Distyrensäure in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt.

Nach zwölfstündigem Stehen wurde am Rückflusskühler erwärmt, eine halbe Stunde lang gekocht, dann der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen und mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt. Durch Ausschütteln mit Aether und Trennen der Schichten mittelst Pipette erhielt ich eine ätherische Lösung des Esters, aus welcher der Aether durch freiwillige Verdunstung, zuerst an der Luft, dann im Vacuum entfernt wurde.

Ein dickflüssiger Syrup von ätherischem Geruch blieb zurück; er war auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen.

Eine Verbrennung der im Vacuum nicht mehr an Gewicht abnehmenden Substanz ergab folgendes Resultat:

0,2437 gr. lieferten 0,1618 $H_2O$ und 0,7267 $CO_2$.

| Berechnet für $(C_{17}H_{15}O)\,OC_2H_5$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_{19}$ | 81,43 % | 81,33 % |
| $H_{20}$ | 7,14 | 7,38 |
| $O_2$ | 11,43 | — |
| | 100,00 | |

## Verhalten der Distyrensäure bei trockener Destillation.

Die Destillation der wasserfreien Säure aus einer Kugelröhre wurde mehrmals ausgeführt; es tritt zwar, wenn die Substanz hoch über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, eine Gasentwicklung ein, doch besteht der grösste Theil des sehr dickflüssigen Destillates aus unzersetzter Distyrensäure. Um dieselbe in reinem Zustande wiederzugewinnen, wurde das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und durch Ausschütteln mit Aether von einem indifferenten braunen Oele, welches sich nebenbei bildet, befreit.

Aus der alkalischen Lösung erhält man die Säure durch Fällen mit Salzsäure völlig rein. Ihre Identität mit Distyrensäure wurde durch die Verbrennung, sowie durch die Analyse ihres Kalksalzes dargethan.

0,2720 gr. gaben 0,1614 $H_2O$ und 0,8024 $CO_2$

| Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_{17}$ | 80,95 | 80,45 |
| $H_{16}$ | 6,35 | 6,59 |
| $O_2$ | 12,70 | — |
| | 100,00 | |

0,1888 gr. des bei 100° getrockneten Kalksalzes gaben 0,0465 $CaSO_4$

| Berechnet für $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| Ca. | 7,38 | 7,24 |

Dass eine Säure von so complicirter Zusammensetzung bei der zur Destillation erforderlichen Temperatur grössten-

theils unzersetzt bleibt, ist einigermassen auffallend. Man kann diese Operation sogar zur Reinigung der Säure benutzen, obwohl sie immerhin mit bedeutendem Verluste verbunden ist.

## Oxydation.

Bei der Oxydation meiner Säure stiess ich auf unerwartete Schwierigkeiten.

1 Theil Distyrensäure wurde mit 6 Theilen saurem chromsauren Kali und 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem zweifachen vol. Wasser verdünnt war, am Rückflusskühler erhitzt.

Die Reaction beginnt erst beim Erwärmen, ist anfangs ziemlich heftig, lässt aber bald nach. Nach kurzem Kochen hört die Kohlensäure-Entwicklung gänzlich auf. Es hatte sich eine ähnliche Chromverbindung abgeschieden, wie sie Fittig[1]) bei der Oxydation der Isatropasäure beobachtet hat.

Die Zersetzung derselben durch Kochen mit kohlensaurem Natron, ergab kein günstiges Resultat, da die Distyrensäure grösstentheils unangegriffen zurückerhalten wurde und die Menge einer gebildeten flüchtigen Säure zu gering war, um sie mit Sicherheit nachweisen zu können.

Auch die Anwendung von freier Chromsäure als Oxydationsmittel, welche Fittig zum Ziele führte, verhinderte in diesem Falle die Bildung des Chromsalzes nicht. Dies geschah erst, als ich in folgender Weise operirte:

---

[1]) Annalen d. Chem. 206, 41.

Die Distyrensäure wurde in möglichst wenig kohlensaurem Natron gelöst und diese Lösung tropfenweise durch das Kühlrohr in ein siedendes Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und überschüssiger Schwefelsäure eingetragen. Nach Zusatz eines jeden Tropfens, der stets eine heftige Reaction hervorrief, wurde eine Zeit lang gekocht. So gelang es, die Bildung der lästigen Chromverbindung fast völlig zu vermeiden. Der Kolbeninhalt wurde nun direct mit Wasser verdünnt und unter wiederholter Erneuerung des Wassers abdestillirt.

Das Destillat, welches sauer reagirte, wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt, und nach dem Filtriren auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft.

Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus wenig Wasser wurden schöne Nadeln erhalten, welche in den charakteristischen Formen des benzoësauren Kalks krystallisirten und sich durch die Analyse als solcher erwiesen.

Der Kalk wurde mit Oxalsäure gefällt und als Aetzkalk bestimmt.

0,1021 der lufttrockenen Substanz verloren 0,0164 gr. $H_2O$ und gaben 0,0167 gr. CaO.

| Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3\,H_2O$ [1] | | Gefunden |
|---|---|---|
| $3\,H_2O$ | 16,07 | 16,06 |
| Ca | 11,90 | 11,69 |

[1]) Der benzoësaure Kalk krystallisirt mit 3 Mol. $H_2O$ und nicht mit 2, wie in mehrere Lehrbücher übergegangen ist (cf. Neues Handwörterbuch d. Chemie und Kekulé, Benzolderivate). Es geht dies aus den veröffentlichten Analysen hervor, z. B. Fittig, Ann. 149, 326.

Aus dem Filtrate vom oxalsauren Kalk wurde mit Chlorcalciumlösung die überschüssige Oxalsäure ausgefällt, das alkalisch gemachte Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure die Benzoësäure gefällt, welche nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 120—121° zeigte.

Im Destillationsrückstande wurde kein anderer organischer Körper gefunden; es ist daher die Benzoësäure das einzige Oxydationsproduct der Distyrensäure.

## Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi.

2 gr. Distyrensäure wurden mit Wasser übergossen und 4 Tage lang unter theilweisem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Natrium-amalgam behandelt. Es wurden nach und nach 100 gr. des 4procentigen Amalgams zugesetzt. Als dasselbe völlig erschöpft war, wurde die über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit filtrirt und mit Salzsäure versetzt.

Die ausfallende Säure und ihr Kalksalz verhielten sich genau ebenso wie die Distyrensäure. Um ganz sicher zu gehen, wurde jene einer Verbrennung unterworfen.

0,3132 gr. der Säure gaben 0,1855 $H_2O$ und 0,9291 $CO_2$.

| Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_{17}$ | 80,95 | 80,90 |
| $H_{16}$ | 6,35 | 6,58 |

Hieraus ergiebt sich, dass Wasserstoff im status nascendi ohne Einwirkung auf Distyrensäure ist.

## Einwirkung von Brom auf Distyrensäure.

Auch meine wiederholten Versuche, durch Anlagerung von Brom an Distyrensäure ein Additionsprodukt zu erhalten, führten zu negativem Resultat.

Lässt man auf eine Lösung der Säure in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff die für 1 Mol. berechnete Menge Brom einwirken, so ist weder Entfärbung noch Reaction bemerkbar; erst nach 2tägigem Stehen entwickelt sich Bromwasserstoffsäure; wird jetzt die Flüssigkeit in eine kleine Porcellanschale gegossen und der Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunstet, so erhält man einen nur wenig Br-haltigen Rückstand, welcher im Wesentlichen unveränderte Distyrensäure zu sein scheint. Lässt man dagegen Brom im Ueberschuss und längere Zeit einwirken, so restiren schmierige, syrupartige Produkte.

Von anderen Derivaten der Distyrensäure sei noch das Baryumsalz ihrer Sulfosäure erwähnt. Distyrensäure löst sich in rauchender Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen im Wasserbade. Durch Eintragen der Lösung in destillirtes Wasser findet keine Abscheidung statt; es wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und nach Filtration auf dem Wasserbade eingedampft. Das so erhaltene Baryumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Durch Fällung der wässerigen Lösung mit absolutem Alkohol wird es als rein weisses lockeres Pulver erhalten.

Eine mit $1^1/_2$ vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure wirkt auch bei vielstündigem Kochen am Rückflusskühler nicht auf Distyrensäure ein.

## II. Aetherische Lösung.

In dem ätherischen Auszuge des Rohproductes befindet sich der gebildete Kohlenwasserstoff.

Um ihn rein zu erhalten, wurde die Lösung mit Wasser gewaschen, nach vollständigem Absitzen mit der Saugpipette abgehoben und mit einigen Stückchen Chlorcalcium getrocknet. Den so von Wasser befreiten Kohlenwasserstoff brachte ich in eine passende Kugelröhre und unterwarf ihn, nach Vertreibung allen Aethers durch Erhitzen im Wasserbade, der Destillation.

Das Thermometer steigt hierbei bis etwa 305°; dann geht der Kohlenwasserstoff bis 320° über; es bleibt ein kleiner Rest noch höher siedender Produkte. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, welcher zwischen diesen Temperaturgrenzen übergegangen war, betrug aus 50 gr. Zimmtsäure constant 19 gr.

Durch ein- bis zweimal wiederholte Fractionirung gereinigt, destillirte dieser Körper bei 310—312°.

Derselbe wurde durch Bildungsart, Eigenschaften und Analyse mit dem in mehreren Literaturangaben bereits erwähnten Distyrol identificirt.

Es sei mir gestattet, kurz zusammenzufassen, was über diesen Kohlenwasserstoff bisher veröffentlicht worden ist.

Die erste und genaueste Notiz rührt her von E. Erlenmeyer.[1]) Dieser Forscher hat durch mehrstündiges

[1]) Annal. d. Chem. 135, 122.

Erhitzen von Zimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150—240° ein dickes, in Wasser untersinkendes Oel erhalten von der Zusammensetzung $C_n H_n$. Er spricht diesen Kohlenwasserstoff als Distyrol an und erwähnt, dass derselbe mit Brom ein krystallinisches Bromür $C_{16} H_{16} Br_2$ gäbe. Da gewöhnliches Styrol bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 170° ebenfalls grösstentheils in Distyrol übergehe, so schliesst Erlenmeyer hieraus, dass die Zimmtsäure unter den obigen Bedingungen in Kohlensäure und Styrol zerfalle und dass dieses weiter in Distyrol verwandelt werde.

Ganz widersprechende Angaben wurden bald darauf von Dr. Th. Swarts[1]) gemacht.

Derselbe will durch Erhitzen von Zimmtsäure mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 190—200° ein Cl- resp. Br-haltiges Oel erhalten haben, welches sich mit Br nicht zu verbinden vermag, und welches er für ein Monochlorstyrol oder einen Körper $C_8 H_9 Cl$ hält.

Krakau[2]) endlich bestätigt die Angaben von Erlenmeyer im Allgemeinen und beschreibt das Distyrol als ein in Wasser untersinkendes Oel von violetter Fluorescenz, welches sich theilweise zersetzend, ohne aber Styrol zu regeneriren, etwas über 300° siede. Ein krystallinisches Bromadditionsprodukt darzustellen, ist ihm jedoch auch nicht gelungen.

Ich gehe nun zur Beschreibung meiner eigenen Beobachtungen über.

---

[1]) Annal. d. Chem. 137, 231.

[2]) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 11, 1251.

## Distyrol.

Ich erhielt diesen Kohlenwasserstoff in der beschriebenen Weise beim Erhitzen von Schwefelsäure und Zimmtsäure stets in grösserer Menge als die Distyrensäure, in einer bei Weitem grösseren, wenn ich die verdünntere Schwefelsäure anwandte.

Das Distyrol zeigt eine ausgezeichnet schöne blaue Fluorescenz, welche besonders unmittelbar nach der Destillation hervortritt. Bei längerem Stehen verliert sich dieselbe und verschwindet schliesslich fast vollständig. Dasselbe ist der Fall beim Erhitzen, während sie beim Erkalten wieder hervortritt.

Der Kohlenwasserstoff siedet bei 310—312 ° (Thermometer bis 220 ° im Dampf). Bei jeder Destillation bleibt aber eine geringe Menge hochsiedender Produkte in der Kugelröhre zurück; es beruht dies auf einer interessanten Zersetzung, auf welche ich später ausführlich zurückkomme.

Infolge dessen wurde auch die Dampfdichte, die ich nach den Methoden von V. Meyer zu bestimmen versuchte, stets zu niedrig gefunden, wenn sich auch die im Schwefeldampf ausgeführten Bestimmungen dem richtigen Werthe näherten.

So fand ich auf die letztere Weise einmal 7,07, während die für $C_{16}H_{16}$ berechnete Dampfdichte = 7,2 ist.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche für die empirische Formel $C_nH_n$ stimmen.

0,2425 gr. des mit Na völlig entwässerten Kohlenwasserstoffs lieferten 0,1715 $H_2O$ und 0,8197 $CO_2$.

| Berechnet für $C_{16}H_{16}$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 92,31 | 92,19 |
| H | 7,69 | 7,86 |
| | 100,00 | |

Es lässt sich daher die Bildung des Distyrol aus Zimmtsäure durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\ C_9H_8O_2 = C_{16}H_{16} + 2\ CO_2.$$

Das Distyrol ist ein weniger leicht bewegliches Oel als das Styrol, aber durchaus nicht dickflüssig. In einer Kältemischung erstarrte es nicht.

Sein specifisches Gewicht wurde mittelst Pyknometers bestimmt und bei 0° zu 1,027, bei 15° zu 1,016 gefunden.

Im Hinblick auf die Discussion, welche die Frage optischer Activität oder Inactivität des Styrol seiner Zeit zwischen einigen Chemikern veranlasst hat,[1]) war es auch von einigem Interesse, das Distyrol auf sein Verhalten gegen polarisirtes Licht zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde reines Distyrol in einer 200$^{mm}$ langen Röhre mit dem Apparate von Wild bei Beleuchtung mit Natriumlicht untersucht; es war keine Drehung der Polarisationsebene bemerkbar.

## Oxydation des Distyrol.

6 gr. Distyrol wurden mit 36 gr. saurem chromsauren Kali und 60 gr. mit 2 vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt.

[1]) cf. Berthelot, Comptes rendus LXIII, 818 und Ber. 9, 443; van't Hoff, Ber. 9, 5 und Ber. 9, 1339.

Die Reaction ist, wenn sie einmal begonnen hat, ziemlich heftig, und es macht sich dabei ein starker Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar.

Nachdem bis zur Erschöpfung des Oxydationsgemisches gekocht worden war, hatte sich auch hier eine grüne, beim Erkalten hart werdende Chromverbindung gebildet, welche das ganze Produkt der Oxydation enthielt. Dieselbe wurde abfiltrirt, gepulvert und durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt.

Der vom Rückstande abfiltrirte alkalische Auszug liess mit Salzsäure einen dicken, weissen Niederschlag fallen, welcher mit Wasserdämpfen übergetrieben sich als eine flüchtige Säure erwies. Dass dieselbe Benzoësäure war, wurde in gleicher Weise gezeigt, wie bei der Oxydation von Distyrensäure.

0,2467 ihres bei 140° getrockneten Kalksalzes gaben 1,1172 $CaSO_4$.

| Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Ca$ | Gefunden |
|---|---|
| Ca. 14,18 | 13,97. |

Die aus dem Kalksalz frei gemachte Säure krystallisirte in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 120°.

Auch hier konnte weder im Destillationsrückstande, noch in dem ungelösten Theil des Chromsalzes, welches mit Salzsäure und dann nochmals mit kohlensaurem Natron behandelt wurde, ein anderes Oxydationsprodukt nachgewiesen werden als Benzoësäure.

## Verhalten des Distyrol gegen Salpetersäure und Schwefelsäure.

Rauchende Salpetersäure wirkt schon in der Kälte heftig auf Distyrol ein, concentrirte beim Erwärmen.

Durch Eintragen in Wasser erhält man jedoch nur amorphe, halbweiche Nitrirungsprodukte.

Ebenso löst rauchende Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen im Wasserbade das Distyrol vollständig auf. Die Salze der entstandenen Sulfosäure konnten jedoch nicht in krystallisirter Form gewonnen werden.

## Einwirkung von Brom.

Brom vereinigt sich in der That mit Distyrol zu zu einem charakteristischen Additionsprodukt. Man muss nur, um dasselbe zu erhalten, den Kohlenwasserstoff mit einem indifferenten Lösungsmittel verdünnen und das Brom nicht in zu grossem Ueberschusse zusetzen, da es sonst gleichzeitig substituirend wirkt und die Ausscheidung des festen Produktes vollständig verhindern kann.

Es wurde bei der Darstellung folgendermassen verfahren:

Eine abgewogene Menge Distyrol wurde in ein Becherglas gebracht, stark mit wasserfreiem Schwefelkohlenstoff oder Aether verdünnt, dann die für 1 Molekül berechnete Menge Brom ebenfalls in Schwefelkohlenstoff resp. Aether gelöst und diese Lösung tropfenweise zu der durch Eiswasser gekühlten Flüssigkeit im Becherglase zugesetzt. Arbeitet man mit kleinen Mengen, so lässt sich doch, wenn man zunächst eine abgewogene Quantität

Brom in Lösung bringt, auf volumetrischem Wege mit hinreichender Genauigkeit die zuzusetzende Menge berechnen.

Anfangs wird jeder Tropfen Brom beim Hineinfallen entfärbt; erst die letzten Antheile bedürfen hierzu längerer Zeit.

Wird die Operation sorgfältig geleitet, so lässt sich eine Bromwasserstoffentwicklung fast vollständig vermeiden. Lässt man jetzt das indifferente Lösungsmittel an der Luft sich verflüchtigen, oder bringt man zu schnellerer Verdunstung den Inhalt des Becherglases in eine Porcellanschale, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine krystallinische lockere Masse ab, welche von der letzten Mutterlauge durch Absaugen befreit, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und sodann aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Das so erhaltene, schneeweisse, aus lockeren Nadeln gebildete Produkt schien völlig rein zu sein, zeigte aber keinen einheitlichen Schmelzpunkt und erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig gelang es, einen constant bei 102° schmelzenden Körper zu bekommen.

Es kann dies Bromid auch direct aus der ätherischen Lösung des Distyrol-Rohproductes erhalten werden, wenn das Brom vorsichtig und nicht mehr davon zugesetzt wird, als die Lösung entfärbt.

Das Distyrolbromid ist sehr leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Ligroin und scheidet sich aus letzteren Lösungsmitteln beim Erkalten ab. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, concentrisch vereinigten, seide-

glänzenden Nädelchen, aus Aether kann man bei langsamem Verdunsten etwas längere Nadeln erhalten.

I. 0,2156 gr. der bei 50° getrockneten Substanz gaben 0,0908 $H_2O$ und 0,4105 $CO_2$.

II. 0,2933 gr. gaben durch Erhitzen mit Kalk zersetzt 0,29763 Ag. Br.

| Berechnet für $C_{16}H_{16}Br_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 52,17 | 51,93 |
| H | 4,35 | 4,68 |
| Br | 43,48 | 43,18 |
| | 100,00 | 99,79 |

Es bleibt daher kein Zweifel, dass dieser Körper wirklich die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}Br_2$ hat. Durch dieses Bromadditionsprodukt wird sowohl die Formel des Distyrol, wenn die mangelhafte Dampfdichtebestimmung an derselben noch Zweifel übrig liess, bestätigt, als auch gleichzeitig dieser Kohlenwasserstoff als eine ungesättigte Verbindung charakterisirt.

## Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Distyrolbromid.

2,4 gr. des reinen Bromides wurden in Alkohol gelöst und mit 80 gr. 4procentigen Natriumamalgams unter Erwärmen auf dem Wasserbade digerirt.

Nach mehrtägiger Einwirkung wurde der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunstung des Aethers hinterblieb ein Oel, welches bei längerem Stehen im Vacuum nicht erstarrte.

Bei der Destillation ging es über wie Distyrol und lieferte mit Brom ein Additionsprodukt, welches mit Distyrolbromid identisch war.

Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass Distyrolbromid beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wieder Distyrol zurückbildet.

Zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff war also auf diese Art nicht zu gelangen. Auch ein Versuch, nach der Methode von Graebe durch Erhitzen des Distyrols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor in geschlossenen Röhren Wasserstoff anzulagern, führte nicht zum Ziel. Nach 8stündigem Erhitzen auf 140—150° war das Distyrol, abgesehen von etwas jodhaltiger Substanz, die sich beim Destilliren zersetzte, unverändert geblieben.

## Verhalten des Distyrolbromids gegen salpetersaures Silber.

Es wurde beobachtet, dass das Bromid des Distyrols in alkoholischer Lösung bereits in der Kälte mit salpetersaurem Silber einen starken Niederschlag von Bromsilber gab, welcher sich beim Erwärmen vermehrte.

Da dies Verhalten im Vergleich mit anderen bromhaltigen organischen Substanzen merkwürdig war, so schien es mir interessant, Aufschluss zu erhalten über das entstehende Zersetzungsprodukt.

Zu diesem Zwecke wurden ca. 2 gr. des Distyrolbromid in Alkohol gelöst, mit einer zur Zersetzung hinreichenden Menge Silbersolution versetzt und am Rückflusskühler kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das aus-

geschiedene Bromsilber wurde abfiltrirt und zeigte nach dem Auswaschen und Trocknen durch sein Gewicht, dass die Zersetzung eine fast vollständige gewesen war.

Vom Filtrat wurde etwa die Hälfte des Alkohols abdestillirt und Wasser zugesetzt, worauf ein helles Oel ausfiel.

Dasselbe ging beim Destilliren mit Wasserdämpfen ziemlich leicht über und erstarrte in der Vorlage theilweise krystallinisch. Durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren desselben wurden Krystalle gewonnen, denen aber ein nicht erstarrendes, bittermandelartig riechendes Oel anhaftete. Sie wurden von demselben durch Abpressen befreit und aus Alkohol in langen feinen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 98—99 ° gefunden wurde. Die Ausbeute an denselben war leider zu einer Verbrennung nicht hinreichend.

Um die zu einer Untersuchung dieser Substanz nöthige Menge zu erhalten, hätte mehr Material verarbeitet werden müssen, als ich darauf verwenden mochte, zumal dasselbe bereits durch eine gleich zu beschreibende Zersetzung des Distyrol sehr in Anspruch genommen wurde.

Soviel konnte jedoch constatirt werden, dass dieses Zersetzungsprodukt des Bromdistyrols kein Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe ist, da mit ammoniakalischer Silberlösung kein Niederschlag erhalten wurde. Dagegen findet, soweit dies mittelst einiger Krystalle festgesetzt werden konnte, Vereinigung mit Brom statt zu einem in Alkohol schwer löslichen krystallinischen Bromür.

Diese Zersetzung scheint deshalb nicht glatt zu verlaufen, weil die aus dem Silbernitrat freigemachte Salpetersäure, so verdünnt sie auch ist, störend wirkt.

## Zersetzung des Distyrol durch die Wärme.

Es ist bereits erwähnt worden, dass das Distyrol bei seiner Siedetemperatur eine allmähliche Zersetzung erleidet, welche um so interessanter erschien, als dabei neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auch solche auftraten, deren Siedepunkt unter 200 ° lag.

Um diese Spaltung näher zu studiren, wurden 5 gr. Distyrol in einem passenden Fractionirkolben mit aufgerichtetem und verschlossenem Ansatzrohr am Rückflusskühler erhitzt und die Flamme so regulirt, dass sich der Kohlenwasserstoff beständig im Sieden befand. Ein mittelst Platindraht durch das Kühlrohr hineingehängtes Thermometer zeigte schon nach kurzer Zeit ein Sinken der Temperatur, welches fortdauernd zunahm.

Nach 5stündigem Erhitzen, während dessen sich die Flüssigkeit gelb, braun und schliesslich ganz dunkel gefärbt hatte, wurde die Operation unterbrochen und der Kolbeninhalt fractionirt.

Ein kleiner Theil ging unter 200 ° über, dann stieg das Thermometer schnell bis 300 °, ein Theil des Distyrol war unzersetzt, ein weiterer in sehr hochsiedende, dickflüssige Produkte verwandelt.

Nochmalige Destillation des unter 200° Uebergegangenen ergab eine unter 150° siedende Flüssigkeit, welche bei der Verbrennung 90,17 % C und 9,48 % H lieferte, Zahlen, welche ungefähr auf Aethylbenzol stimmten.

In grösserem Massstab ausgeführte Versuche zeigten jedoch, dass ich ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe analysirt hatte.

Um nämlich über diese Zersetzung in's Klare zu kommen, wurden etwa 50 gr. Distyrol verarbeitet; je

8 gr. etwa wurden in der angegebenen Weise 4—5 Stunden lang erhitzt, dann der Theil abdestillirt, welcher unter 200° überging und der Rückstand weiter gekocht, bis das Distyrol völlig in niedrig und hoch siedende Zersetzungsprodukte gespalten war. Es wurden so 10 gr. eines unter 200° siedenden Destillates gesammelt und dasselbe in systematischer Weise fractionirt.

Hierdurch gelang es, aus dem anfangs zwischen 120 und 150° übergehenden Gemenge einen niedriger destillirenden Antheil und schliesslich eine bei 111—113° siedende Fraction zu erhalten, deren Analyse für Toluol stimmende Zahlen lieferte.

0,2532 gr. des über Natrium getrockneten Kohlenwasserstoffs gaben 0,2038 $H_2O$ und 0,8452 $CO_2$.

| Berechnet für $C_7H_8$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 91,30 | 91,04 |
| H | 8,70 | 8,94 |
| | 100,00 | 99,98 |

Unzweifelhaft bewiesen wurde die Anwesenheit des Toluols durch Behandlung der niedrigst siedenden Antheile mit einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Ich erhielt so ein anfangs flüssiges, bald aber erstarrendes Nitroprodukt, welches abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt in langen farblosen Nadeln anschoss, die durch Vergleichung mit dem so charakteristischen Dinitrotoluol (1 : 2 : 4) identificirt wurden. Der Schmelzpunkt lag etwas über 70° ($C_6H_3(NO_2)_2—CH_3$ schmilzt bei 70,5°).

Nicht so leicht war es, über die höher siedenden Antheile sich Klarheit zu verschaffen. Auch bei häufig

wiederholter fractionirter Destillation konnten keine weiteren constant siedenden Kohlenwasserstoffe isolirt werden.

Die Portionen, welche von 130—135, 135—140, 140—145 und 145—150° übergingen, blieben sich, abgesehen von einigen unregelmässigen Schwankungen, gleich und es musste daher aufgegeben werden, auf diesem Wege Näheres über die Natur der einzelnen Bestandtheile zu erfahren.

Zu besseren Resultaten führten dagegen die Versuche, welche angestellt wurden, um aus dem Kohlenwasserstoffgemenge charakteristische Derivate zu erhalten.

Da es nahe lag, Styrol unter den Zersetzungsprodukten zu vermuthen, so liess ich auf eine ungefähr bei 140° siedende Fraktion Brom einwirken.

In der That wurde jeder Tropfen sofort entfärbt und am andern Tage war das Ganze krystallinisch erstarrt.

Durch Absaugen und Abpressen von anhängendem Oele befreit, wurde dies Bromprodukt aus Alkohol umkrystallisirt. Es war in siedendem Alkohol sehr leicht löslich, in kaltem beträchtlich weniger, so dass die warme Lösung beim Erkalten gewöhnlich zu einem Brei von kleinen Nadeln erstarrte.

Genau dasselbe Verhalten zeigte reines Styrolbromid, welches zur Vergleichung dargestellt wurde. Ueberhaupt waren beide Substanzen im Aussehen und in ihren Eigenschaften nicht von einander zu unterscheiden. Im Röhrchen schmolzen sie völlig gleichzeitig bei 72—73°. Der Schmelzpunkt des Styrolbromides, welcher in den Lehrbüchern zu niedrig angegeben wird, liegt nach Breuer und Zincke[1]) bei 73,5—74°, nach Miller[2]) bei 73°.

[1]) Ber. 11, 1399.

[2]) Ber. 11, 1450.

Die Identität wurde bestätigt durch die Analyse.

0,3385 Substanz ergaben, mit Kalk geglüht und durch Silberlösung gefällt 0,4780 Ag Br.

0,2872 Substanz gaben 0,3792 $CO_2$ und 0,0815 $H_2O$.

| Berechnet für $C_8H_8Br_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_8$ | 36,36 | 36,01 |
| $H_8$ | 3,03 | 3,15 |
| $Br_2$ | 60,61 | 60,09 |

Die höchst siedenden Fractionen des Kohlenwasserstoffgemisches gaben auf Zusatz von Brom nur flüssige Produkte. Ebensowenig konnten aus denselben feste Nitro-Derivate dargestellt werden. Dagegen lieferten sie eine wohlcharakterisirte Sulfosäure, deren Bildung sich nicht auf Styrol zurückführen lässt. Was nämlich noch über dem Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs übergegangen war, löste sich in rauchender Schwefelsäure leicht auf. Durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, Abfiltriren und Eindampfen gewann ich ein Baryumsalz, welches alle Eigenschaften des cumolsulfosauren Baryts zeigte.

In heissem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem weniger, krystallisirte es aus der wässrigen Lösung in Nadeln oder glänzenden Blättchen.

Nach den Angaben von J. Blyth und A. W. Hofmann[1]), denen wir die erste ausführlichere Untersuchung des Styrols aus dem Storax verdanken, giebt dieser Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure keine isolirbare Sulfosäure.

Da diese Thatsache für meine Untersuchung von Wichtigkeit war, so hielt ich es für wünschenswerth, die

[1]) Ann. d. Chem. 53, 289.

diesbezüglichen Versuche nochmals mit völlig reinem Styrol aus Zimmtsäure zu wiederholen.

Letzteres wurde nach der so glatten und bequemen Methode von Fittig und Binder[1]) aus Bromhydrozimmtsäure dargestellt. Das aus Zimmtsäure und concentrirter Bromwasserstoffsäure erhaltene, mit wenig Wasser gewaschene Rohproduct schied auf Zusatz von stark verdünntem kohlensauren Natron bald ein Oel ab, welches abgehoben, einmal gewaschen und mit wenig Chlorcalcium getrocknet, völlig constant zwischen 144—144,5 ° überging.

Dieses Styrol polymerisirte sich beim Eintragen in kalte rauchende Schwefelsäure sofort unter heftiger Reaction zu einer dickflüssigen Masse, welche am folgenden Tage beinahe fest geworden war. Die Schwefelsäure gab nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, Abfiltriren und Eindampfen einen kaum nennenswerthen Rückstand.

Dieser Versuch bestätigt sonach durchaus die in dieser Hinsicht von Blyth und Hofmann gemachten Erfahrungen; und es konnte das erhaltene, schön krystallisirte Baryumsalz seine Entstehung nur einem dritten Kohlenwasserstoff verdanken, welcher ebenfalls als Zersetzungsprodukt des Distyrol entstanden sein musste.

Die Baryumbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2766 des bei 140 ° getrockneten Salzes gaben 0,1207 $BaSO_4$.

| Berechnet für $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$ | Gefunden |
|---|---|
| Ba 25,61 | 25,66 |

[1]) Ann. d. Chem. 195, 135.

Da die längere Zeit über Schwefelsäure befindliche Substanz beim Trocknen noch beträchtlich an Gewicht verloren hatte, so wurde auch eine Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes ausgeführt. Es giebt das Wasser beim Erhitzen auf 100° ab und kann dann ohne weiteren Gewichtsverlust bis auf 140° erhitzt werden.

0,3608 gr. lufttrockener Substanz verloren 0,0116 $H_2O$.

| Berechnet für $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + 1\,H_2O$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 3,25 | 3,21 |

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen genau auf cumolsulfosauren Baryt.

Dieses für Cumol charakteristische Salz krystallisirt, wie zuerst Fittig, Schaeffer und König[1]) gefunden haben und wie dies für das in Wasser schwerer lösliche Barymsalz von Spica[2]) bestätigt wurde, mit 1 Molekül Wasser im Gegensatz zu propylbenzolsulfosaurem Baryum, welches wasserfrei krystallisirt.

Eine fernere Bestätigung der Anwesenheit von Isopropylbenzol unter den Zersetzungsprodukten des Distyrol gab die Analyse einer Fraction, welche durch häufig wiederholte fractionirte Destillation der höher siedenden Antheile erhalten war und zwischen 148—151° überging. Die gefundenen Zahlen, 90,37 % C und 9,65 % H, nähern sich den für Cumol berechneten (90,00 % C, 10,00 % H), obwohl dieselben noch auf eine geringe Verunreinigung durch Styrol schliessen lassen, wie ja denn die Möglich-

[1]) Annal. d. Chem. 149, 324.

[2]) Gazz. chim. 9, 433. Nach Spica entstehen durch Auflösen von Cumol in Schwefelsäure 2 isomere Salze.

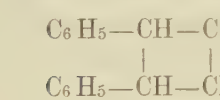
keit einer vollkommenen Trennung zweier Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte nur um wenige Grade differiren, mittelst fractionirter Destillation bei den mir zu Gebote stehenden kleinen Mengen von vornherein ausgeschlossen war.

Jedenfalls ist durch diese Untersuchung mit Sicherheit der Nachweis geliefert, dass bei der Zersetzung des siedenden Distyrol Toluol und Styrol entsteht, mit grosser Wahrscheinlichkeit auch dargethan, dass sich gleichzeitig Isopropylbenzol bildet.

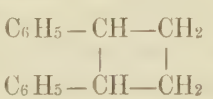
## Hypothesen über die Constitution des Distyrol und der Distyrensäure.

Die mitgetheilten Beobachtungen gestatten zwar noch keine ganz genaue Einsicht in die stattfindende Reaction; doch mögen hier einige Bemerkungen Platz finden, in welcher Weise man sich den Mechanismus derselben denken könnte.

Am nächstliegenden war die Anschauung, dass aus einem Molekül Zimmtsäure Kohlensäure austrete, und der Rest sich mit einem zweiten Molekül unter Lösung der doppelten Bindungen vereinige; dass dann, in einer zweiten Phase der Reaction, die gebildete Distyrensäure nochmals Kohlensäure abspalte und Distyrol gebe. Man wäre so zu den folgenden beiden Formeln gelangt:



Distyrensäure.



Distyrol.[1])

[1]) Eine Formel, die bereits durch Engler und Leist für ein durch trockne Destillation des zimmtsauren Kalks erhaltenes krystallisirtes Polystyrol aufgestellt wurde. (Ber. 6, 254.)

Diese Ansicht musste jedoch, wenigstens was das Distyrol anbetrifft, aufgegeben werden, sobald dieser Kohlenwasserstoff durch die Darstellung eines Bromadditionsproduktes unzweifelhaft als ungesättigte Verbindung gekennzeichnet wurde, da die Annahme, dass Brom bei der Anlagerung einfach gebundene Kohlenstoff-Atome trennt, ohne jede Analogie gewesen wäre.

Ferner lässt sich auch der Vergleich dieses chemischen Processes mit einem anderen, welcher auf den ersten Anblick viel Analoges darzubieten scheint, nämlich mit der Bildung der Isatropasäure aus Atropasäure nicht durchführen. Durch Fittig's Untersuchung der Isatropasäure und ihrer bei trockner Destillation entstehenden Zersetzungsprodukte,[1]) namentlich durch die von ihm festgestellte Thatsache, dass Isatropasäure sowohl wie der Kohlenwasserstoff Atronol bei der Oxydation Anthrachinon und Orthobenzoylbenzoësäure liefern, ist es äusserst wahrscheinlich gemacht, dass bei diesem Process die Wasserstoffatome des Benzolrings nicht unbetheiligt bleiben.

Anders verhält es sich mit der Bildung von Distyrensäure und Distyrol, welche mir als einzige Oxydationsprodukte Benzoësäure gaben. Hier ist anzunehmen, dass die Reaction sich allein auf die Seitenketten beschränkt, der Benzolring selbst aber völlig intact bleibt. In Folge dessen ist es ausgeschlossen, für diese Polymerisation der Zimmtsäure eine ähnliche Hypothese aufzustellen, wie Fittig dies für den Uebergang der Atropasäure in Isatropasäure gethan hat.[2])

---

[1]) Annalen der Chem. 206, 34 ff.

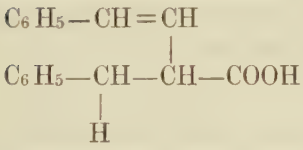
[2]) l. c. pag. 64.

Zieht man dieses in Betracht, so scheint mir folgende Hypothese als die wahrscheinlichste übrig zu bleiben.

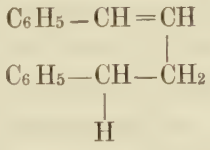
Ein Molekül der Zimmtsäure spaltet unter dem Einfluss der Schwefelsäure und der hohen Temperatur Kohlensäure ab; der Wasserstoff der Carboxylgruppe wird dadurch in Freiheit gesetzt und lagert sich, wie Wasserstoff im status nascendi, an ein zweites Molekül Zimmtsäure an; dadurch wird die doppelte Kohlenstoff-Bindung in dem letzteren gelöst und die andere freie Valenz durch den Rest des ersten Moleküls gesättigt. Hierauf folgt eine abermalige Abspaltung von Kohlensäure. Ein solcher Vorgang könnte zu zweierlei Formeln führen:

I.

a.



b.

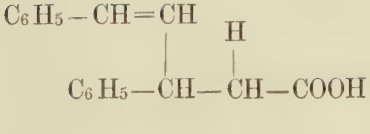


Distyrol

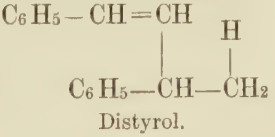
Oder:

II.

a.



b.



Distyrol.

Die Frage, ob eine der Formeln I a oder II a der Distyrensäure zukommt, will ich völlig dahingestellt sein lassen; sie scheint zum Distyrol nicht in der einfachen Beziehung zu stehen, wie es nach solcher Constitution

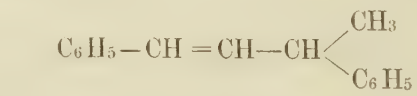
der Fall sein müsste. Wäre sie ein intermediäres Produkt der Distyrolbildung, so hätte sie mit Schwefelsäure oder Kalk erhitzt diesen Kohlenwasserstoff liefern müssen. Dies ist aber nicht der Fall; nach mehrstündigem Kochen mit Schwefelsäure gewann ich die Distyrensäure völlig unverändert zurück, beim Erhitzen mit Kalk erhielt ich braune schmierige Produkte, aus denen sich kein Kohlenwasserstoff in reinem Zustande isoliren liess.

Dagegen scheint mir für das Distyrol die Formel II b am wahrscheinlichsten, da sie am besten die Beobachtungen erklärt, welche ich über den Kohlenwasserstoff gemacht habe.

Hierher gehört namentlich die merkwürdige Zersetzung des Distyrol durch die Hitze, als deren Produkte neben sehr hoch siedenden, nicht isolirbaren, Kohlenwasserstoffen Toluol, Styrol und höchst wahrscheinlich auch Isopropylbenzol entstehen.

Es dürfte kaum ein analoger Fall bekannt sein, wo mit solcher Leichtigkeit, beim einfachen Erhitzen auf Siedetemperatur, ein Kohlenwasserstoff in ähnlicher Weise gespalten wird[1]).

Diese Spaltung nun scheint mir durch die unsymmetrische Formel



[1]) Höchstens liesse sich die von Torpe und Young (Ber. 5, 556) beobachtete Zersetzung der Paraffine in niedrigere Homologe und in Olefine zur Vergleichung heranziehen, obwohl auch diese nur in geschlossenen Röhren, bei höherem Druck, stattfindet.

besser erklärt zu werden als durch eine mehr symmetrische, wie sie durch:

$$C_6H_5—CH_2—CH = CH - CH_2—C_6H_5$$

oder auch

$$C_6H_5—C = C—C_6H_5$$
$$CH_3 \qquad\qquad CH_3$$

dargestellt werden würde.

Freilich ist obige Zersetzung keine glatte, wie das Auftreten einer nicht geringen Menge hochsiedender Körper zeigt. Dennoch spricht der Umstand, dass eine Bildung von Toluol, Styrol und Cumol überhaupt stattfindet, für die Formel:

$$C_6H_5—CH = CH$$
$$\qquad\qquad\quad | \qquad H$$
$$\qquad\qquad\quad | \quad |$$
$$C_6H_5—CH—CH_2$$

Durch Spaltung des Moleküls in der Mitte und eine Wanderung des isolirt geschriebenen H-Atoms würde man zu Styrol kommen, durch Spaltung an Stelle der doppelten Bindung zu den Resten von Toluol und Cumol, welche zu ihrer Bildung noch zweier H-Atome aus einem zweiten Moleküle Distyrol bedürfen.

Sei es nun, dass man diese Formel oder eine andere der hier erwähnten möglichen vorzieht, so deutet jedenfalls Alles darauf hin, dass das Distyrol, als ein höheres Homologe, der Stilbenreihe angehört und als Diphenylbutylen aufzufassen ist.

Vorstehende Arbeit wurde zu Strassburg im Laboratorium des Herrn Professor Dr. R. Fittig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für alle Unterstützung, die er mir hierbei durch Rath und That in reichem Masse zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank aus.

# Lebenslauf.

Am 12. Februar 1857 wurde ich als viertes Kind des Superintendenten Erdmann und meiner Mutter Rosa Angelika, geb. Hoppe, zu Altfelde, Kreis Marienburg, in Westpreussen geboren und auf die Namen Ernst Immanuel getauft.

Der Unterricht meines Vaters förderte mich in den Wissenschaften so weit, dass ich im 16. Lebensjahre in die Secunda des Gymnasiums zu Hohenstein aufgenommen wurde. Ich beschloss meine Gymnasialbildung in Tilsit, wohin mein Vater inzwischen berufen worden war und wurde hier nach absolvirtem Abiturientenexamen, 19 Jahre alt, mit dem Zeugniss der Reife entlassen.

Um Naturwissenschaften, insbesondere Chemie, zu studiren, besuchte ich die Universität Berlin, hörte die Vorlesungen der Professoren A. W. Hofmann, Helmholtz, du Bois-Reymond, E. Sell und arbeitete im chemischen Laboratorium der letzteren. Dann begab ich mich nach Heidelberg, wo ich ausser den Collegien und praktischen Uebungen bei Bunsen namentlich noch die Vorträge der Professoren H. Kopp und E. Pfitzer hörte.

Das 5. Semester fand mich in Strassburg. Hierselbst habe ich meine akademischen Studien unter Leitung der Professoren Fittig, Kundt und Groth fortgesetzt und nach einer einjährigen, durch meine militairische Dienstpflicht veranlassten Unterbrechung, im 10. Semester abgeschlossen.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, allen meinen Lehrern den Dank, welchen ich ihnen für ihre Unterweisungen und viele entgegenkommende Freundlichkeiten in hohem Masse schulde, hiermit auf das Herzlichste abzustatten.

J. H. Meyer's Buchdruckerei, Hamburg.